

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259224

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) IntCl.⁶

C 0 1 F 5/22

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 1 F 5/22

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-66026

(22) 出願日 平成7年(1995)3月24日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 和田 直人

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 濱口 泰弘

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水酸化マグネシウム及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との中和反応により水酸化マグネシウムを製造する方法に於いて、該中和反応をケイ素、或いはケイ素含有物質の存在下に行うことを特徴とする、平均一次粒子径が $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、結晶粒子のアスペクト比(長径/短径) $0.5\sim 1$ 、BET比表面積が $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で $0.1\sim 1$ 重量%含有してなることを特徴とする水酸化マグネシウムの製造方法。

【効果】 合成樹脂用難燃剤として廉価で分散性に優れた水酸化マグネシウムを提供する。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均一次粒子径が約 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、粒子の短径/長径の比が $0.5 \sim 1$ 、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で $0.1 \sim 1$ 重量%含有してなることを特徴とする水酸化マグネシウム。

【請求項 2】 マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との中和反応により水酸化マグネシウムを製造する方法に於いて、該中和反応をケイ素、或いはケイ素含有物質の存在下に行うことを特徴とする、平均一次粒子径が約 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、粒子の短径/長径の比が $0.5 \sim 1$ 、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で $0.1 \sim 1$ 重量%含有してなる水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項 3】 中和反応を、 $\text{pH} 9 \sim 11$ 、反応温度 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ に調整された反応溶液中で行うことを特徴とする請求項 2 記載の水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項 4】 マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との中和反応をケイ素、或いはケイ素含有物質と保護コロイドの存在下に行うことを特徴とする、平均一次粒子径が約 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、粒子の短径/長径の比が $0.5 \sim 1$ 、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で $0.1 \sim 1$ 重量%含有してなる請求項 2 または請求項 3 記載の水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項 5】 保護コロイドがゼラチンであることを特徴とする請求項 4 記載の水酸化マグネシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水酸化マグネシウム及びその製造方法に関する。詳しくは、結晶粒子が立方体状もしくは角柱状で粒子の短径/長径の比が大きい、所謂肉厚の結晶形を持つ樹脂への充填性、分散性に優れた水酸化マグネシウムおよび製造が容易且つ廉価な水酸化マグネシウムの製造方法に関するものであり、特に樹脂充填用難燃剤に適する。

【0002】

【従来の技術】 安全性や防災上の観点から、家電製品、OA 機器、電線、壁装材、自動車の内装材等に使われるプラスチック、ゴム類は難燃性、不燃性であることが求められる。特に電線、ケーブル類は人口の密集、ビルの過密化等により限られたスペースに集中して配線されることが多く、万一火災が発生した場合にはケーブル線路を伝搬して火災が拡大することが心配されるため、これらの難燃化、不燃化技術の完成は急務である。さらに最近では延焼防止のみならず、そのものの燃焼に起因する煙、有毒ガス、腐食性ガス等の発生を抑え、二次災害の予防を目的としたノンハロゲン難燃ケーブルが要求されている。

【0003】 このような要求に答えるものとして現在、

水酸化マグネシウム等の金属水酸化物がノンハロゲン系の難燃剤として広く使用されている。水酸化マグネシウムは加熱に伴う吸熱、脱水反応により難燃効果を発揮するため、有毒ガスの発生もなく優れた難燃剤である。しかし、一般に水酸化マグネシウム結晶粒子の形状は六角薄板状である。このため、合成樹脂への配合時に粒子同士が長軸方向に配向し局在化による分散不良が生じ、樹脂の機械的強度が損なわれる。それゆえ、樹脂中での分散不良の原因を除くため、結晶粒子の厚みの厚い水酸化マグネシウムの製造が望まれる。

【0004】 肉厚の合成樹脂充填用途の水酸化マグネシウムを製造する方法としては、例えば、アルカリ水溶液中にマグネシウム塩水溶液を添加して得られる微細なスラリーを、高圧、高温下（例えば $2 \text{Kg}/\text{cm}^2 \sim 14 \text{Kg}/\text{cm}^2$ 、 $120^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 8$ 時間）で長時間、加熱熟成する方法が開示されている（特開平 1-320220 号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記製造方法においては、加圧、高温下での水熱処理を必須とするため操作が煩雑でかつ製造コストが高いとの欠点を有する。かかる事情下において、本発明者等は、廉価で且つ製造が容易であり、樹脂への分散特性の優れた水酸化マグネシウムを得ることを目的として鋭意検討した結果、マグネシウムイオン含有水溶液とアルカリ水溶液の中和反応時に、該反応域内に特定の金属、或いは金属含有物質を存在せしめる場合には、上記目的を全て満足し得る水酸化マグネシウムが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち本発明は、平均一次粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、粒子の短径/長径の比が $0.5 \sim 1$ 、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で $0.1 \sim 1$ 重量%含有してなることを特徴とする水酸化マグネシウムを提供するにある。

【0007】 さらに本発明は、マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との中和反応により水酸化マグネシウムを製造する方法に於いて、該中和反応をケイ素、或いはケイ素含有物質の存在下に行うことを特徴とする、平均一次粒子径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、粒子の短径/長径の比が $0.5 \sim 1$ 、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で $0.1 \sim 1$ 重量%含有してなる水酸化マグネシウムの製造方法を提供するものである。

【0008】 以下、本発明方法をさらに詳細に説明する。本発明の水酸化マグネシウムは平均一次粒子径が約 $0.1 \mu\text{m} \sim$ 約 $1 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $0.3 \mu\text{m} \sim$ 約 $0.8 \mu\text{m}$ 、粒子の短径/長径の比が $0.5 \sim 1$ 、好ましくは $0.7 \sim 1$ 、BET 比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$

g、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ケイ素分を SiO_2 換算で0.1~1.0重量%、好ましくは0.3~0.8重量%含有してなる。

【0009】上記範囲の平均一次粒子径、結晶粒子のアスペクト比、BET比表面積、並びにケイ素分を有する水酸化マグネシウムは、従来品のように薄い六角板状の粒子と異なり立方体状或いは角柱状の結晶構造を有しており、従来品よりも樹脂充填材としての分散性に優れている。加えて粒子が球状に近くBET比表面積も比較的小さいため、従来、水酸化マグネシウムを樹脂中に混合し使用した場合、空気中の水分や炭酸ガス等の作用を受け炭酸マグネシウム等に変質することにより生じるチョーキングと呼ばれる樹脂の白化現象の発現が減少すると

の効果をも有する。
【0010】このような水酸化マグネシウムの製法としては、マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との中和反応により水酸化マグネシウムを晶析させるに際し、該反応域にケイ素、或いはケイ素含有物質を存在せしめればよい。反応域に添加存在せしめるケイ素、或いはケイ素含有物質の量は、中和晶析して得られる水酸化マグネシウム中に SiO_2 換算で0.1~1.0重量%で、好ましくは0.3~0.8重量%である。水酸化マグネシウム中のケイ素、或いはケイ素含有物質の量が0.1重量%未満の場合には、粒子の短径/長径の比が大きい立方体状或いは角柱状の結晶粒子が得られない。他方ケイ素、或いはケイ素含有物質の量が1.0重量%を越える場合には中和晶析時に核発生が生起するため平均一次粒子径が0.1 μm 未満の微粒子となり、樹脂へ充填する用途に関しては不適となる。使用するケイ素、或いはケイ素含有物質は反応溶液中でシリカイオンを呈し、中和晶析により得られる水酸化マグネシウム中に SiO_2 換算で0.1~1.0重量%の量を含有せしめ得る物であれば、特に制限されないが、入手の容易性並びに取扱性等から水ガラスの使用が推奨される。

【0011】マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との接触方法は、特に限定されるものでなく、マグネシウムイオンが存在する水溶液中にアルカリ溶液を添加する方法、アルカリ溶液中にマグネシウムイオンを含む溶液を添加する方法およびマグネシウムイオンを含む溶液とアルカリ溶液とを反応域内に同時に供給する方法など、公知の方法が採用できる。ケイ素源はマグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液の接触時に、中和晶析する水酸化マグネシウム中に SiO_2 換算で0.1~1.0重量%含有する量存在せしめればよく、マグネシウムイオンを含む水溶液、アルカリ水溶液に予め混合しておいてもよいし、或いはケイ素源存在下に個々の溶液を順次、又は同時に添加混合してもよい。反応時のpHおよび温度の範囲は特に限定的ではなく、公知の範囲を採用できる。一般にpHは9~11の範囲が好適であり、反応温度は30~90℃の範囲が好適で

ある。

【0012】また、より分散性の優れた水酸化マグネシウムを得る目的から、マグネシウムイオンを含む水溶液とアルカリ水溶液との中和晶析を保護コロイドの存在下に実施することが推奨される。本発明において保護コロイドとは、液媒体中に存在するコロイド粒子を安定に分散させる親媒性のコロイドを指す。一般的には、ゼラチン、膠、アルブミン、アラビアゴム、リグニン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、デンプン等の水溶性高分子や各種界面活性材等が挙げられ、特に網上組織を有するゼラチン、膠、アルブミン、リグニン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等が好適で、就中ゼラチンは特に優れた分散効果を有する。

【0013】保護コロイドの媒体中（反応溶液中）での存在量は適用する保護コロイドの種類により一義的ではないが、反応媒体中に於ける濃度が約1g/未満となる量では分散効果が少なく、存在量の上弦は保護コロイドがゲルを形成する或いは保護コロイドの溶解度を越えない範囲で反応母液が流動状態である範囲より、経済性を考慮し使用すれば良い。例えば、ゼラチンを保護コロイドとして用いる場合には、その液中濃度が約1g/l~約20g/l、好ましくは約2g/l~約10g/lの範囲であれば良い。

【0014】保護コロイドを用いた反応は、使用する保護コロイドが分解してしまわない範囲で実施される。かかる反応条件は、通常pHは8~12の範囲、好ましくは9~11、反応温度は約30℃~約100℃、好ましくは50℃~80℃である。反応域への保護コロイドの添加は、予め保護コロイドを添加した水媒体中に、攪拌下、上記所望のpH並びに温度を維持しつつ、ケイ素源を含有するアルカリ水溶液とマグネシウムイオン含有水溶液を添加する方法が推奨されるが、保護コロイドの存在下であれば、ケイ素源を含有する溶液を予め添加し、これにアルカリ水溶液とマグネシウムイオン含有水溶液の何れかを個別に添加、或いは同時に添加してもよい。またケイ素源をマグネシウムイオン含有水溶液に予め添加しておき、この溶液とアルカリ水溶液を添加する方法に於いても分散性が良好で、結晶の発達した立方体状或いは角柱状の粒子を得ることができる。

【0015】中和反応終了後の溶液は、次いで中和晶析物を濾過、水洗、乾燥するが、必要に応じて約30℃~約100℃の温度で約1時間~約24時間、加温保持してもよい。

【0016】

【発明の効果】以上、詳述した本発明によれば、アルカリ水溶液とマグネシウムイオン含有水溶液の反応域に特定量のケイ素或いはケイ素含有物質を存在せしめるという極めて簡便、かつ廉価な方法で、平均一次粒子径が約0.1 μm ~約1 μm で、立方体状、或いは角柱状の結晶形よく発達した分散性に優れた水酸化マグネシウム

を得ることができるもので、かつ該反応域に保護コロイドを存在せしめる場合には、結晶粒子間に実質的に凝集のない、より分散性の改良された粒子が得られるので、合成樹脂用難燃材等としてその工業的価値は頗る大である。

【0017】

【実施例】以下に本発明を実施例にて更に詳細に説明する。尚、実施例に於いて、結晶形態、結晶粒子の粒径および形状及び試料中のケイ素分は以下の方法で測定した。

結晶形態： 理学電気製X線回折装置ガイガーフレックスRAD-IIAで測定した。

結晶粒子の一次粒子径および形状： 走査型電子顕微鏡写真を用い、無作為に20個の粒子を測定し、その平均値より求めた。

BET比表面積： 試料を200℃で乾燥後、日機装株式会社製BET測定装置MODEL 4200を用いて測定した。

試料中のケイ素分： 比色法（試料1gにホウ酸3gと炭酸ナトリウム5gを混合し、1000℃で融解後、冷却し、該冷却物を塩酸に溶解させ、これにモリブデン酸アンモニウムを添加し、比色計を用いて波長400nmの発色を測定した。）

【0018】実施例1

ポリエチレン製容器に10mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液0.36リットルを入れ、これに3号水ガラス1.2gを加え混合した。他方2リットルのステンレス製反応容器に水0.72リットルを入れ、これに5gのゼラチン添加、温度60℃に昇温、攪拌し溶解した。この反応容器へ2.5mol/リットルの塩化マグネシウム水溶液0.72リットルとこれと化学量論量の上記10mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液とを約72時間で同時に滴下し、その後約24時間、攪拌保持し熟成した。尚、この間反応域中のpHは10に保持した。反応終了後生成物を取り出し、温水洗浄した後固液分離し、120℃で4時間乾燥した。この生成物は、X線回折分析の結果、水酸化マグネシウムであることが確認された。得られた結晶粒子を走査型電子顕微鏡写真で観察した。その結果を図1に示す。図1より生成した結晶粒子は平均一次粒子径が0.2μmであり、アスペクト比は約1の立方体状と角柱状の混合物であることが分かる。また、粒子の比表面積を測定した結果7.1m²/gであり、化学分析の結果、粒子中にケイ素分はSiO₂換算で0.40重量%含まれていることが分かった。

【0019】実施例2

ポリエチレン製容器に10mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液4.32リットルを入れ、これに3号水

ガラス21.1gを加え混合した。他方25リットルのステンレス製反応容器に水8.64リットルを入れ、これに108gのゼラチン添加、温度60℃に昇温、攪拌し溶解した。この反応容器へ2.5mol/リットルの塩化マグネシウム水溶液8.64リットルとこれと化学量論量の上記10mol/リットルの水酸化ナトリウム水溶液とを約72時間で同時に滴下し、その後約24時間、攪拌保持し熟成した。尚、この間反応域中のpHは10に保持した。反応終了後生成物を取り出し、温水洗浄した後固液分離し、120℃で乾燥した。得られた生成物はX線回折分析の結果、水酸化マグネシウムであった。このものを実施例1と同様の方法で物性測定したところ、平均一次粒子径が0.4μmであり、アスペクト比は約1の立方体状と角柱状であった。また、粒子の比表面積を測定した結果8.1m²/gであり、化学分析の結果、粒子中にケイ素分はSiO₂換算で0.54重量%含まれていることが分かった。このものの走査型電子顕微鏡写真を図2として示す。

【0020】比較例1

3号水ガラスを使用しない以外は、実施例1と同じ方法で中和晶析物を得た。このものはX線回折の結果水酸化マグネシウムであり、このものを実施例1と同様の方法で物性測定したところ、平均一次粒子径が0.7μmであり、アスペクト比は約0.1の六角薄板状であった。また、粒子の比表面積を測定した結果9.0m²/gであり、化学分析の結果、粒子中にケイ素分はSiO₂換算で0.02重量%含まれていることが分かった。このものの走査型電子顕微鏡写真を図3として示す。

【0021】比較例2

3号水ガラスの添加量を3.6gとした以外は、実施例1と同じ方法で中和晶析物を得た。このものはX線回折の結果水酸化マグネシウムであり、このものを実施例1と同様の方法で物性測定したところ、平均一次粒子径が約0.1μm未満の球状微粒子であった。また、粒子の比表面積を測定した結果22.3m²/gであり、化学分析の結果、粒子中にケイ素分はSiO₂換算で1.12重量%含まれていることが分かった。このものの走査型電子顕微鏡写真を図4として示す。

【図面の簡単な説明】

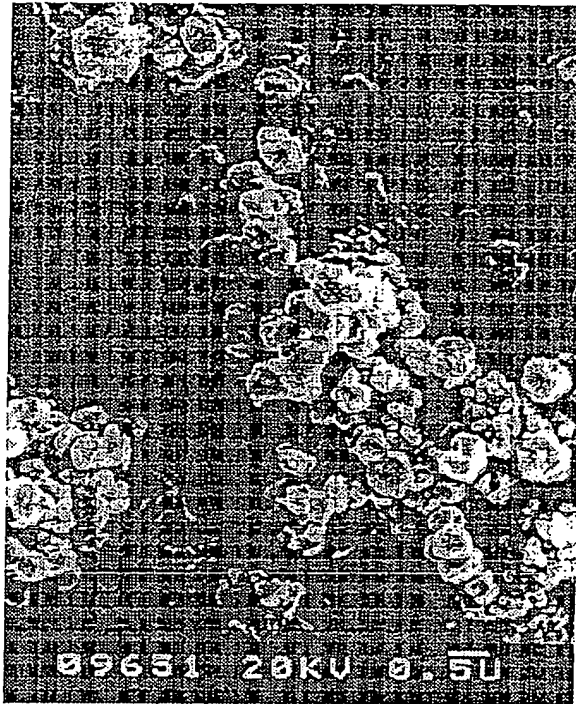
【図1】実施例1で得た晶析物の結晶形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例2で得た晶析物の結晶形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

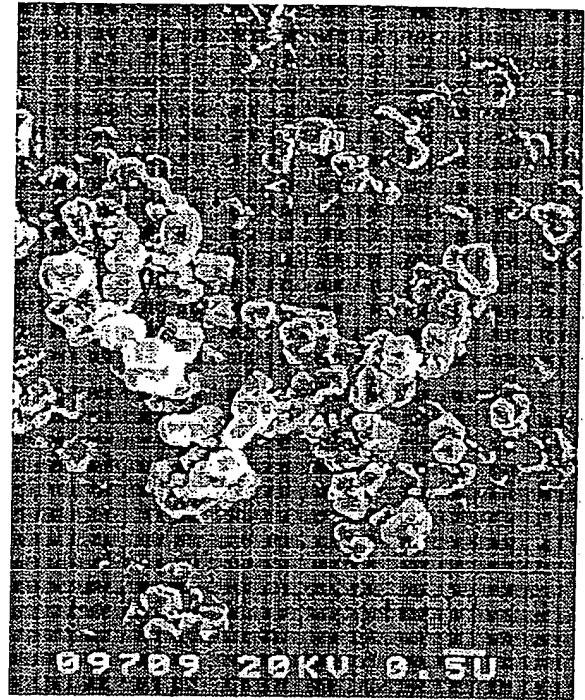
【図3】比較例1で得た晶析物の結晶形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例2で得た晶析物の結晶形態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図1】



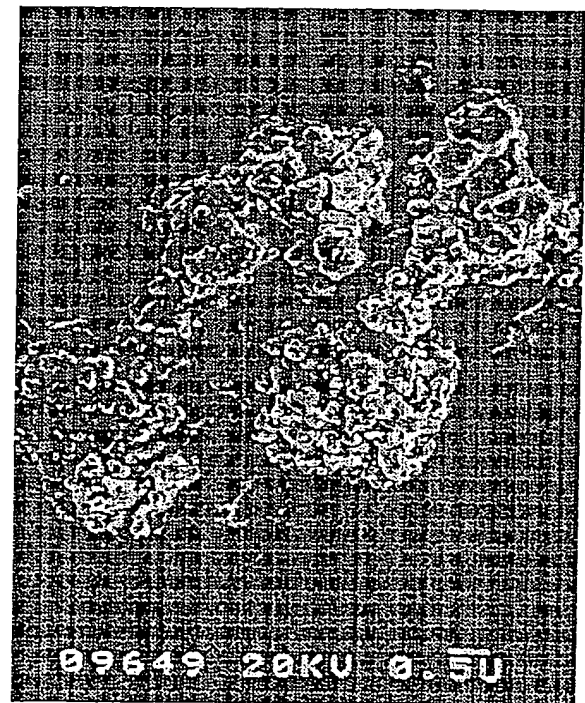
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.